

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-212933

(43)Date of publication of application : 11.08.1998

(51)Int.Cl. F01N 3/10  
F01N 3/08  
F01N 3/24  
F01N 3/24

(21)Application number : 09-013655 (71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 28.01.1997 (72)Inventor : KURODA OSAMU  
IIZUKA HIDEHIRO  
DOI RYOTA  
OGAWA TOSHIO  
YAMASHITA HISAO  
AZUHATA SHIGERU  
OKUDE KOJIRO  
KITAHARA YUICHI  
HIRATSUKA TOSHIFUMI  
SHINOZUKA NORIHIRO  
MANAKA TOSHIO

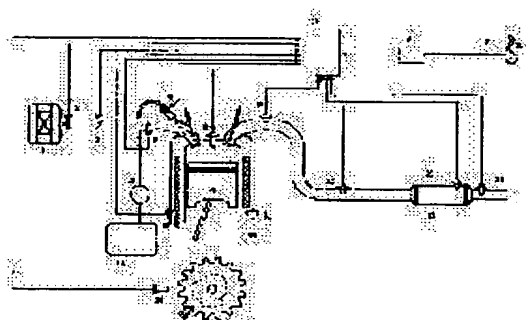
## (54) EXHAUST GAS EMISSION CONTROL DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To highly efficiently purify NO<sub>x</sub> or the like contained in lean burn exhaust gas by providing an NO<sub>x</sub> adsorption catalyst in an exhaust gas flow passage and in oxidizing atmosphere of lean burn exhaust gas by adsorbing and capturing NO<sub>x</sub> and by making reducing atmosphere so as to reproduce the adsorption catalyst.

SOLUTION: An air-fuel mixture sucked in a cylinder is ignited and burned by an ignition plug 6 controlled by a signal from an ECU 25. Burned exhaust gas is guided to an exhaust emission control system. An NO<sub>x</sub> adsorption catalyst is provided in the exhaust emission control system, NO<sub>x</sub>, HC and CO contained in exhaust gas are cleaned by its three way

catalyst function during stoichiometric running and, during lean running, NO<sub>x</sub> is cleaned by an NO<sub>x</sub> adsorption ability and, simultaneously, HC and CO are also cleaned by an combustion function thereof. Further, by a determining and control signals from the ECU 25, the NO<sub>x</sub> cleaning ability of the NO<sub>x</sub> adsorption



catalyst is always determined during lean running and, if the NO<sub>x</sub> cleaning ability is reduced, an air-fuel ratio or the like for combustion is shifted to a rich side and the NO<sub>x</sub> adsorption ability of the adsorption catalyst is recovered.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.05.1999

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3107294

[Date of registration] 08.09.2000

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-212933

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

F 0 1 N 3/10  
3/08  
3/24

識別記号

Z A B  
Z A B  
Z A B

F I

F 0 1 N 3/10  
3/08  
3/24

Z A B A  
Z A B A  
R  
Z A B E

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平9-13655

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月28日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 黒田 修

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 飯塚 秀宏

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 土井 良太

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排ガス浄化装置

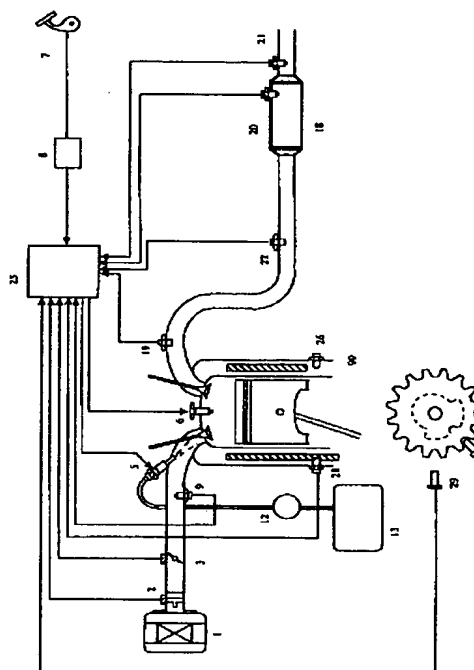
(57) 【要約】

【課題】 内燃機関のリーンバーン排ガス中の $\text{NO}_x$ 等を浄化する。

【解決手段】 排ガス流路に $\text{NO}_x$ 吸着触媒を設け、リーン排ガスの酸化雰囲気中で $\text{NO}_x$ を吸着捕捉し、還元雰囲気をつくって吸着触媒を再生する。

【効果】 簡単な装置構成で、燃費に大きな影響を与えることなく、高効率で $\text{NO}_x$ 等を浄化できる。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態で $\text{NO}_x$ を化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着した $\text{NO}_x$ を接触還元する $\text{NO}_x$ 吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上に $\text{NO}_x$ を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着した $\text{NO}_x$ を還元剤と接触反応させて $\text{N}_2$ に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項2】少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含む $\text{NO}_x$ 吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上に $\text{NO}_x$ を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着した $\text{NO}_x$ を還元剤と接触反応させて $\text{N}_2$ に還元して無害化する、内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項3】少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含む $\text{NO}_x$ 吸着触媒を排ガス流路に配置し、酸化還元化学量論関係においてHC等の還元剤に対して $\text{O}_2$ 等の酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒表面及び表面近傍に $\text{NO}_x$ を化学結合により捕捉し、次に酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくり、吸着触媒に捕捉された $\text{NO}_x$ を還元剤と接触反応させて $\text{N}_2$ に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項4】請求項1又は2において、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる少なくとも一種とセリウム等の希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラチウム等の貴金属から選ばれる少なくとも一種の元素を含む、金属および金属酸化物（もしくは複合酸化物）からなる組成物もしくは該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物を吸着触媒として用いた内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項5】請求項1又は2において、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる少なくとも一種と、セリウム等の希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラチウム等の貴金属から選ばれる少なくとも一種と、チタン及びシリコンから選ばれる少なくとも一種の元素を含む、金属および金属酸化物（もしくは複合酸化物）からなる組成

物、該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物を吸着触媒として用いた内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項6】請求項1から5のいずれか1つにおいて、内燃機関における燃焼条件を理論空燃比もしくは燃料過剰(リッチ)とすることにより酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項7】請求項1から3のいずれか1つにおいて、リーンバーン排ガスにガソリン、軽油、灯油、天然ガス、これらの改質物、水素、アルコール類、アンモニア等をさらにはエンジンのブローバイガス及びキャニスターバージスを添加することにより、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項8】請求項1から5のいずれか1つにおいて、空燃比設定信号、エンジン回転数信号、吸入空気量信号、吸気管圧力信号、速度信号、スロットル開度、排ガス温度等からリーン運転時における $\text{NO}_x$ 排出量を推定し、その積算値が所定の設定値を超えたとき酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項9】請求項1から5のいずれか1つにおいて、排气流路の吸着触媒上流または後流に置かれた酸素センサー（もしくはA/Fセンサー）の信号により累積酸素量を検出し累積酸素量が所定の量を超えたとき、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項10】請求項1から5のいずれか1つにおいて、排ガス流路の吸着触媒上流に置かれた $\text{NO}_x$ センサー信号により累積 $\text{NO}_x$ 量を算出し、リーン運転時における累積 $\text{NO}_x$ 量が所定の量を超えたとき、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項11】請求項1から5のいずれか1つにおいて、排ガス流路の吸着触媒後流に置かれた $\text{NO}_x$ センサーの信号によりリーン運転時における $\text{NO}_x$ 濃度を検出し、 $\text{NO}_x$ 濃度が所定濃度を超えたとき、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項12】エンジン直下の排ガス流路に三元機能や燃焼触媒機能を持つマニホールド触媒を配置し、その後流に排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態で $\text{NO}_x$ を化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着した $\text{NO}_x$ を接触還元する $\text{NO}_x$ 吸着触媒を配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上に $\text{NO}_x$ を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着した $\text{NO}_x$ を還元剤と接

触反応させて $N_2$ に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項13】筒内噴射エンジンの排ガス流路に、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態で $NO_x$ を化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着した $NO_x$ を接触還元する $NO_x$ 吸着触媒を配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上に $NO_x$ を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着した $NO_x$ を還元剤と接触反応させて $N_2$ に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項14】排ガス流路に、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態で $NO_x$ を化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着した $NO_x$ を接触還元する $NO_x$ 吸着触媒を配置し、その後流に燃焼触媒もしくは三元触媒を配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上に $NO_x$ を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着した $NO_x$ を還元剤と接触反応させて $N_2$ に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車等の内燃機関から排出される排気ガスを浄化する装置に係わり、特に希薄空燃比（リーンバーン）で運転可能な内燃機関及び該内燃機関を搭載した自動車から排出される排ガスの浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車等の内燃機関から排出される排ガスに含まれる、一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC：Hydrocarbon）、窒素酸化物（ $NO_x$ ）等は大気汚染物質として人体に悪影響を及ぼす他、植物の生育を妨げる等の問題を生起する。そこで、従来より、これらの排出量低減には多大の努力が払われ、内燃機関の燃焼方法の改善による発生量の低減に加え、排出された排ガスを触媒等を利用して浄化する方法の開発が進められ、着実な成果を挙げてきた。ガソリンエンジン車に関しては、三元触媒なるPt、Rhを活性の主成分とし、HC及びCOの酸化と $NO_x$ の還元を同時に行って無害化する触媒を用いる方法が主流となっている。

【0003】ところで、三元触媒はその特性から、ウィンドウと称される理論空気燃料比近傍で燃焼させて生成した排ガスにしか効果的に作用しない。そこで従来は、空燃比は自動車の運転状況に応じて変動するものの変動範囲は原則として理論空燃料（ガソリンの場合A（空気の重量）/F（燃料の重量）=約14.7；以下本明細

書では理論空燃比を $A/F=14.7$ で代表させるが燃料種によりこの数値は変る。）近傍に調節されてきた。しかし、理論空燃比より希薄（リーン）な空燃比でエンジンを運転できると燃費を向上させる事ができることから、リーンバーン燃焼技術の開発が進められ、最近では空燃比18以上のリーン域で内燃機関を燃焼させる自動車が珍しくない。しかし前述の様に現用三元触媒でリーンバーン排気の浄化を行わせるとHC、COの酸化浄化は行えるものの $NO_x$ を効果的に還元浄化することはできない。したがって、リーンバーン方式の大型車への適用、リーンバーン燃焼時間の拡大（リーンバーン方式の適用運転域の拡大）を進めるには、リーンバーン対応排ガス浄化技術が必要となる。そこでリーンバーン対応排気浄化技術、すなわち酸素（ $O_2$ ）が多量に含まれる排ガス中のHC、NO、 $NO_x$ を浄化する技術の開発、特に $NO_x$ を浄化する技術の開発が精力的に進められている。

【0004】特開昭63-61708号公報では、リーンバーン排ガスの上流にHCを供給し、排ガス中の $O_2$ 濃度を触媒が有効に機能する濃度域まで低め触媒の能力を引き出す方法が提案されている。

【0005】特開昭62-97630号、同62-106826号、同62-117620号公報は排ガス中の $NO_x$ を（NOは酸化して吸収され易い $NO_2$ に変換した後） $NO_x$ 吸収能を有する触媒と接触させて吸収除去し、吸収効率が低下した時点で排ガスの通過を止めて $H_2$ 、メタン・ガソリン等のHC、等の還元剤を用いて蓄積された $NO_x$ を還元除去し、触媒の $NO_x$ 吸収能を再生する方法が示されている。

【0006】また、PCT/JP92/01279及びPCT/JP92/01330には、排ガスがリーンの時に $NO_x$ を吸収し排ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した $NO_x$ を放出する $NO_x$ 吸収剤を排気通路に設置し、排気ガスがリーンのときに $NO_x$ を吸収させ、吸収させた $NO_x$ を $NO_x$ 吸収剤に流入する排ガス中の $O_2$ 濃度を低下せしめて放出させる、排気浄化装置が提案されている。

【0007】しかし、特開昭63-61708号公報において触媒が機能する空燃比である（ $A/F$ ）14.7程度に相当する排ガスの組成（ $O_2$ 濃度約0.5%程度）を達成するには多量のHCが必要となる。同発明のブローバイガスの利用は有効であるものの、内燃機関運転中の排ガスを処理するに十分な量ではない。燃料を投入することも技術的には不可能ではないが、リーンバーン方式で節減した燃費を低下させる結果となる。

【0008】また、特開昭62-97630号、同62-106826号、同62-117620号公報では、 $NO_x$ 吸収剤の再生にあたり排ガスの流通を停止してHC等の還元剤を $NO_x$ 吸収剤に接触させるため、還元剤の排ガス中の $O_2$ による燃焼消費が大幅に抑制されて還元剤の使用量が激減す

る。しかし、NO<sub>x</sub>吸収剤を2つ設け、且つ、排ガスをこれらに交互に流通させるための排気切り替え機構が必要で、排気処理装置の構造が複雑になることは否定できない。

【0009】さらに、PCT/JP92/01279及びPCT/JP92/01330では、排ガスを常時NO<sub>x</sub>吸収剤に流通させておき、排ガスがリーンの時にNO<sub>x</sub>を吸収させ、排ガス中のO<sub>2</sub>濃度を低下させて吸収したNO<sub>x</sub>を放出させて吸収剤を再生するため、排ガス流の切り替えは不要で、上記方式の問題点は解消する。しかし、排ガスがリーンのときにNO<sub>x</sub>を吸収し排ガス中のO<sub>2</sub>濃度が低下せしめられたときにNO<sub>x</sub>を放出できる材料の適用が前提となる。この材料の場合、NO<sub>x</sub>の吸収と放出を行うことは必然的に吸収剤の結晶構造の周期的な変化を繰り返すこととなり、耐久性に対する慎重な配慮が必要となる。また、放出NO<sub>x</sub>の処理が必要であり大量に放出される場合には三元触媒による後処理も考慮する必要が生じる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点に鑑み、排気処理装置の構造が簡単であり、且つ、還元剤の消費量が少なく、且つ、耐久性に優れた、内燃機関のリーンバーン排ガスからNO<sub>x</sub>等の有害成分を効果的に除去・無害化できる装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題は、以下の本発明の各方法により解決することができる。

【0012】本発明では、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態でNO<sub>x</sub>を化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着したNO<sub>x</sub>を接触還元するNO<sub>x</sub>吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上にNO<sub>x</sub>を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO<sub>x</sub>を還元剤と接触反応させてN<sub>2</sub>に還元して無害化する。

【0013】ここで吸着触媒は、NO<sub>x</sub>等の物質を吸着する能力を持ち同時に触媒機能を持つ材料を指す。本発明では、NO<sub>x</sub>を吸着して捕捉する能力とNO<sub>x</sub>を接触的に還元する能力及びHC、CO等を接触的に酸化する能力を持つ材料を指す。

【0014】また、酸化剤はO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>等で主として酸素である。還元剤は、内燃機関に供されたHC、燃焼仮定で生成するその派生物としてHC（含む含酸素炭化水素）、CO、H<sub>2</sub>等、さらには、後述の還元成分として排ガス中に添加されるHC等の還元性物質である。

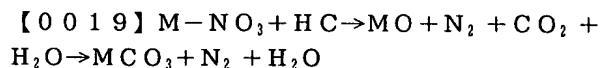
【0015】前述のように、リーン排ガスとNO<sub>x</sub>を窒

素にまで還元するための還元剤としてのHC、CO、H<sub>2</sub>等とを接触させるとこれらは排ガス中の酸化剤としてのO<sub>2</sub>と燃焼反応を起こす。NO<sub>x</sub>（NO及びNO<sub>2</sub>）もこれらと反応して窒素に還元される。通常は両反応が平行して進行するため酸素の共存下では還元剤の利用率が低い。特に反応温度が（触媒材料にも依るが）500℃以上の高温では後者の割合がかなり大きくなる。そこで、NO<sub>x</sub>を吸着触媒で排ガスから分離し（少なくとも排ガス中のO<sub>2</sub>から分離し）しかる後に還元剤と接触反応させることによりNO<sub>x</sub>のN<sub>2</sub>への還元を効果的に行うことが可能となる。本発明では、NO<sub>x</sub>吸着触媒によりリーン排ガス中のNO<sub>x</sub>を吸着除去することにより排ガス中のNO<sub>x</sub>をO<sub>2</sub>から分離する。

【0016】本発明においては、次に、排ガス中の酸化剤（O<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>等）と還元剤（HC、CO、H<sub>2</sub>等）で構成される酸化還元系において還元剤が同量かもしくは卓越する状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO<sub>x</sub>をHC等の還元剤と接触反応させてN<sub>2</sub>に還元する。

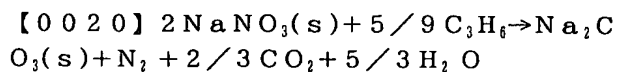
【0017】ところで排ガス中のNO<sub>x</sub>はほぼNOとNO<sub>2</sub>からなる。NO<sub>2</sub>はNOに比べて反応性に富む。したがってNO<sub>2</sub>の吸着除去と還元はNOよりも容易である。したがってNOをNO<sub>2</sub>に酸化すれば排ガス中のNO<sub>x</sub>の吸着除去と還元が容易となる。本発明はリーン排ガス中のNO<sub>x</sub>を共存するO<sub>2</sub>によりNO<sub>2</sub>に酸化し除去する方法、そのための酸化手段例えば吸着触媒にNO酸化機能を持たせたり吸着触媒前段に酸化触媒を設けることをも包含するものである。

【0018】本発明における、化学吸着したNO<sub>x</sub>の還元反応はおおよそ以下の反応式で記述できる。

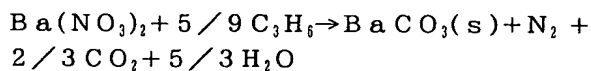


ここに、Mは金属元素（還元生成物にMCO<sub>3</sub>を採用した理由は後述する）

上記の反応は発熱反応である。金属Mとしてアルカリ金属とアルカリ土類金属を取り上げ、それぞれNa及びBaを代表させて反応熱を評価すると標準状態（1気圧、25℃）では以下となる。



$$[-\Delta H = 873\text{ kJ/mole}]$$



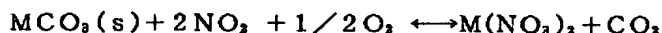
$$[-\Delta H = 751\text{ kJ/mole}]$$

ここに、s：固体 g：気体

吸着種の熱力学量には相当する固体の値を用いた。

【0021】ちなみにC<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 5/9moleの燃焼熱は1070kJ/moleであり、上記各反応はHCの燃焼熱に匹敵する発熱量である。当然のことながらこの発熱は接触する排ガスに伝えられ吸着触媒表面の局所的な温度上昇は抑制される。

【0022】NO<sub>x</sub>の捕捉剤がNO<sub>x</sub>吸収剤の場合、吸収剤のバルク内に捕捉されたNO<sub>x</sub>も還元されるため発熱量は大きくなり、排ガスへの伝達には限度があるため



吸収

放出

放出したNO<sub>x</sub>を速やかに還元して装置外へ排出される排ガス中のNO<sub>x</sub>濃度を低減すべく還元剤の濃度を高めても、気相においてはNO<sub>2</sub>とHCの反応はあまり進まない。したがって、還元剤の増量でNO<sub>x</sub>放出量を十分に減ずることができない。また、NO<sub>x</sub>吸収量が少ない段階で還元反応による操作操作を行うことも考えられるが、NO<sub>x</sub>吸収剤の再生頻度が増し、実用的でない。

【0024】本発明の吸着触媒は、その表面近傍でのみNO<sub>x</sub>を捕捉するため発熱の絶対量としては少なく、且つ速やかに排ガスに伝達されるため吸着触媒の温度上昇は少ない。したがって一旦捕捉したNO<sub>x</sub>の放出を防止することができる。

【0025】本発明のNO<sub>x</sub>吸着触媒は、NO<sub>x</sub>をその表面で化学吸着により捕捉しNO<sub>x</sub>の還元の際に発熱反応でNO<sub>x</sub>の放出を生起しない材料として特徴付けられる。また、本発明のNO<sub>x</sub>吸着触媒は、NO<sub>x</sub>をその表面で化学吸着によりもしくは表面近傍で化学結合により捕捉し、NO<sub>x</sub>の還元の際に発熱反応でNO<sub>x</sub>の放出を生起しない材料として特徴付けられる。

【0026】本発明者等は、少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含むNO<sub>x</sub>吸着触媒で上記特徴を実現し得ることを見出した。

【0027】本発明の内燃機関の排ガス浄化装置は、少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含むNO<sub>x</sub>吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくらせて吸着触媒上にNO<sub>x</sub>を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO<sub>x</sub>を還元剤と接触反応させてN<sub>2</sub>に還元して無害化することを特徴とする。

【0028】本発明の内燃機関の排ガス浄化装置は、また、少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含むNO<sub>x</sub>吸着触媒を排ガス流路に配置し、酸化還元化学量論関係においてHC等の還元剤に対してO<sub>2</sub>等の酸化剤が多い状態をつくらせて吸着触媒表面及び表面近傍にNO<sub>x</sub>を化学結合により捕捉し、次に酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくり、吸着

吸収剤の温度上昇をもたらす。この発熱は下式に示す吸収反応の平衡を放出側にずらす。

【0023】

触媒に捕捉されたNO<sub>x</sub>を還元剤と接触反応させてN<sub>2</sub>に還元して無害化することを特徴とする。

【0029】本発明におけるNO<sub>x</sub>吸着触媒としては特に以下が好適に適用できる。

【0030】カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる少なくとも一種と、セリウム等からなる希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラチウム等からなる貴金属から選ばれる少なくとも一種の元素を含む、金属および金属酸化物(もしくは複合酸化物)からなる組成物、該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物。本組成物は、優れたNO<sub>x</sub>吸着能に加え優れた耐SO<sub>x</sub>性を有する。

【0031】本発明の方法における、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態は以下の方法で作ることができる。

【0032】内燃機関における燃焼条件を理論空燃比もしくは燃料過剰(リッチ)とする。また、リーンバーン排ガスに還元剤を添加する。

【0033】前者は以下の方法で達成することができる。

【0034】排気ダクトに設けられた酸素濃度センサー出力及び吸気流量センサー出力等に応じて燃料噴射量を制御する方法。本法では、複数の気筒の一部を燃料過剰とし残部を燃料不足とし、全気筒からの混合排ガス中の成分が酸化還元化学量論関係において酸化剤に対して還元剤が同量かもしくは多い状態をつくる方法をも含む。

【0035】後者は以下の各方法で達成することができる。

【0036】排ガス流の吸着触媒上流に還元剤を投入する方法。還元剤には内燃機関の燃料としてのガソリン、軽油、灯油、天然ガス、これらの改質物、水素、アルコール類、アンモニア等が適用できる。ブローバイガス及びキャニスターバージガスを吸着触媒上流に導きこれらに含まれる炭化水素等の還元剤を投入することも有効である。燃料直噴式内燃機関においては、排気行程で燃料を噴射し還元剤としての燃料を投入することが有効である。

【0037】本発明における吸着触媒は、各種の形状で適用することができる。コーゼライト、ステンレス等の金属材料からなるハニカム状構造体に吸着触媒成分をコーティングして得られるハニカム形状を始めとし、ペレット状、板状、粒状、粉末として適用できる。

【0038】本発明における、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態を作るタイミングは以下の各方法によることができる。

【0039】ECU(Engine Control Unit)で決定される空燃比設定信号、エンジン回転数信号、吸入空気量信号、吸気管圧力信号、速度信号、スロットル開度、排ガス温度等からリーン運転時におけるNOx排出量を推定し、その積算値が所定の設定値を超えたとき。

【0040】排気流路の吸着触媒上流または後流に置かれた酸素センサー（もしくはA/Fセンサー）の信号により累積酸素量を検出し累積酸素量が所定の量を超えたとき。

【0041】その変形態様として、リーン運転時の累積酸素量が所定の量を超えたとき。

【0042】排気流路の吸着触媒上流に置かれたNOxセンサー信号により累積NOx量を算出し、リーン運転時における累積NOx量が所定の量を超えたとき。

【0043】排気流路の吸着触媒後流に置かれたNOxセンサーの信号によりリーン運転時におけるNOx濃度を検出し、NOx濃度が所定濃度を超えたとき。

【0044】本発明における、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態を維持する時間もしくは維持すべく投入する還元剤量は、前述のごとく、予め吸着触媒の特性、内燃機関の諸元と特性等を考慮して決めることができるが、これらは、燃料噴射弁のストローク、噴射時間及び噴射間隔を調整して実現できる。

【0045】

【発明の実施の形態】本発明の具体的実施態様を挙げて本発明を詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施態様及び実施例に限定されるものでなく、その思想範囲内において各種の実施態様があることは言うまでもない。

【0046】〔吸着触媒〕本発明の方法による吸着触媒の特性について説明する。アルカリ金属としてNaを含むN-N9とKを含むN-K9の特性は次の様である。

【0047】《吸着触媒調製法》吸着触媒N-N9を以下の方法で得た。

【0048】アルミナ粉末とペーマイトを硝酸邂逅して得たバインダーとしてのアルミナゾルを混合し硝酸酸性アルミナスラリーを得た。該コーティング液にハニカムを浸漬した後速やかに引き上げ、セル内に閉塞した液をエアブローして除去した後、乾燥、続いて450℃で焼成した。この操作を繰返しハニカムの見掛け容積1Lあたり150gのアルミナをコーティングした。該アルミナコートハニカムに触媒活性成分担持しハニカム状吸着触媒を得た。例えば、硝酸セリウム（硝酸Ce）溶液を含浸し乾燥後600℃で1時間焼成した。続いて硝酸ナトリウム（硝酸Na）溶液とチタニアゾル溶液と硝酸マグネシウム（硝酸Mg）溶液の混合溶液を含浸し、同様に乾燥、焼成した。さらにジニトジアンミンPt硝酸溶液と硝酸ロジウム（硝酸Rh）溶液の混合溶液に含浸

し、乾燥後450℃で1時間焼成した。最後に硝酸Mg溶液を含浸し450℃で1時間焼成した。以上によりアルミナ（ $Al_2O_3$ ）にCe, Mg, Na, Ti, Rh, Ptを担持したハニカム状吸着触媒、 $2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 4Ti, 2Mg)-27Ce/Al_2O_3$ を得た。ここで、 $/Al_2O_3$ は活性成分が $Al_2O_3$ 上に担持されたことを示し、元素記号前の数値はハニカム見掛け容積1Lあたりに担持した表示金属成分の重量（g）である。表記順序は担持順序を示しており、 $Al_2O_3$ に近く表記される成分から離れる成分の順で担持し、（ ）で括られた成分は同時に担持した。ちなみに各活性成分の担持量は含浸溶液中の活性成分濃度を変化させることにより変えることができる。

【0049】吸着触媒N-K9を以下の方法で調製した。

【0050】吸着触媒N-N9調製における硝酸Na溶液に代わり硝酸カリウム（硝酸K）溶液を用い、その他は吸着触媒N-N9同様の方法でN-K9  $2Mg-$

$(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 4Ti, 2Mg)-27Ce/Al_2O_3$ を得た。また同様の方法で比較触媒N-R2  $2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-27Ce/Al_2O_3$ を得た。

【0051】《性能評価法》上記方法で得た吸着触媒を700℃で5時間酸化雰囲気中で熱処理した後、以下の方法で特性を評価した。

【0052】排気量1.8Lのリーンバーン仕様ガソリンエンジンを搭載した乗用車に本発明の方法により調製した容積1.7Lのハニカム状吸着触媒を搭載しNOx浄化特性を評価した。

【0053】《吸着触媒の特性》吸着触媒N-N9を搭載し、 $A/F=13.3$ のリッチ運転30秒間と $A/F=22$ のリーン運転約20分間を交互に繰返し図2のNOx浄化率経時特性を得た。同図から本吸着触媒によりリーン運転期間中のNOxが浄化されることが伺える。リーン運転中NOx浄化率は徐々に低下し初期に100%あった浄化率は20分後には約40%となる。しかしこの低下した浄化率は30秒間のリッチ運転で100%にまで回復する。再びリーン運転を行うとNOx浄化率は回復して前述の経時変化を繰り返す。リーン運転とリッチ運転を複数回繰返してもリーン運転中のNOx浄化率の経時低下の速度は不変であり、これはリッチ運転によりNOx吸着性能が十分に再生されたことを示している。

【0054】車速を約40km/h一定（排ガスの空間速度（SV）約20,000/h一定）とし点火時期を変化させて排ガス中のNOx濃度を変え、NOx濃度とリーン排ガス中のNOx浄化率の関係を求めて図3を得た。NOx浄化率は経時的に低下するがNOx濃度が低いほど低下速度は小さい。NOx浄化率50%及び30%に至るまでに捕捉されたNOx量を同図から求めると表1



となる。

【0055】

【表1】

表 1

入口排ガス中 NO <sub>x</sub> 濃度(ppm)	浄化率50%になるまでに浄 化したNO <sub>x</sub> 量(mol)	浄化率30%になるまでに浄 化したNO <sub>x</sub> 量(mol)
約50ppm	0.030	0.041
約120ppm	0.031	0.047
約230ppm	0.030	0.045
約450ppm	0.030	0.042
約550ppm	0.026	0.038

【0056】NO<sub>x</sub>捕捉量はNO<sub>x</sub>濃度に依らずほぼ一定である。吸着量が吸着質の濃度（圧力）に寄らないのは化学吸着の特徴である。

【0057】供試吸着触媒中でNO<sub>x</sub>吸着媒としてとして先ず考えられるのはPt粒子である。露出Pt量を評価する手段として多用されるCO吸着量評価を行ったところCO吸着量（at 100℃）は $4.5 \times 10^{-4}$ molであった。この値は上記NO<sub>x</sub>吸着量の約1/100でありPtがNO<sub>x</sub>吸着媒の主役でないことは明らかである。

【0058】一方、本吸着触媒のコーディエライトごと測定したBET比表面積（窒素吸着で測定）は約25m<sup>2</sup>/gでハニカム1.7L当たり28,050m<sup>2</sup>であった。また、本発明の吸着触媒のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の化学構造について検討したところ、鉍酸にCO<sub>2</sub>ガスを発生して溶解すること及び鉍酸による中和滴定曲線における変曲点の値から判断して主にNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>として存在すると判断できた。仮に全ての表面がNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>で占められているとすると表面には0.275molのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が露出していることになる（Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の比重が2.533g/mlであることからNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>1分子の体積が求まる（Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を立方体と仮定してその1面の面積を求めこれを表面Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の占有面積とした）。前出の反応式に従えば0.275molのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は0.55molのNO<sub>2</sub>を吸着する能力がある。しかし、実際に本発明の吸着触媒が除去したNO<sub>x</sub>量はその1/10以下の0.04molのオーダーである。この相違はBET法が物理表面積を評価するものでAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>以外の表面積も評価していることによる。以上の評価は、吸着NO<sub>x</sub>量はNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>バルクのNO<sub>x</sub>捕捉能よりはるかに少なく、少なくともNO<sub>x</sub>がNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>表面か表面近傍の限られた領域で捕捉されていることを示している。

【0059】なお、図3においてNO<sub>x</sub>浄化率20%前後から浄化率低下の速度が低下しているが、これは触媒機能による還元反応が生じていることを示すものである。

【0060】図4は、リーン運転からストイキ運転に切

替えた直後のNO<sub>x</sub>浄化率を示す。本吸着触媒では、ストイキ運転への切替え直後から90%以上のNO<sub>x</sub>浄化率が得られることが分かる。

【0061】図5、図6に、リーンからストイキあるいはリッチへの切替え前後におけるNO<sub>x</sub>浄化特性を示した。図5は吸着触媒N-N9の入口と出口のNO<sub>x</sub>濃度を示したもので、図(a)はA/F=22のリーンからA/F=14.2のリッチへ空燃比を切替えた場合である。リッチ切替え直後の再生の開始時点においてはA/F=14.2の排ガスNO<sub>x</sub>濃度が高いためリッチ運転の入口NO<sub>x</sub>濃度が大きく増加し、これに伴い過渡的に出口NO<sub>x</sub>濃度は増加するが、常時出口NO<sub>x</sub>濃度は入口NO<sub>x</sub>濃度を大きく下回る。再生は速やかに進み短時間で出口NO<sub>x</sub>濃度は0近傍に到達する。図(b)はA/F=22のリーンからA/F=14.2のリッチへ空燃比を切替えた場合であるが、図(a)と同様に、常時出口NO<sub>x</sub>濃度は入口NO<sub>x</sub>濃度を大きく下回り、且つ、より短時間で出口NO<sub>x</sub>濃度は0近傍に到達する。

【0062】以上から明らかであるが、再生条件としてのA/F値は再生に要する時間に影響する。再生に適したA/F値、時間、さらには還元剤量は、吸着触媒の組成、形状、温度、SV値、還元剤の種類、排気流路の形状や長さの影響を受ける。従って、再生条件はこれらを考慮して総合的に決められるものである。

【0063】図6は吸着触媒N-K9の入口と出口のNO<sub>x</sub>濃度を示したもので、図(a)はA/F=22のリーンからA/F=14.2のリッチへ空燃比を切替えた場合、図(b)はA/F=22のリーンからA/F=14.2のリッチへ空燃比を切替えた場合であるが、上述の吸着触媒N-N9の場合と同様に常時出口NO<sub>x</sub>濃度は入口NO<sub>x</sub>濃度を大きく下回り、且つ、短時間で吸着触媒の再生が進んでいる。

《吸着触媒の基礎特性》モデルガスを用い基礎特性、特にNO<sub>x</sub>浄化率に与える酸素濃度の影響を評価した。

【0064】N-N9の6m1小ハニカムを内径28mmφの石英半応管内に充填し、モデルガスを流通させた。モデルガス中の酸素濃度を変化させNO<sub>x</sub>浄化率に与え

る影響を検討した。反応温度は触媒入り口ガス温度で300℃とした。

【0065】先ず、 $O_2$  5% (体積分率; 以下同じ),  $NO$  600ppm,  $C_3H_8$  500ppm (1500ppm as C1),  $CO$  1000ppm,  $CO_2$  10%,  $H_2O$  10% 及び  $N_2$  Balance なる組成のガスを流通させ  $NO_x$  浄化率が安定した10分後に酸素濃度のみを所定の値まで低下させて20分間保持し、最後に再び初期のガス組成に戻した。この間の  $NO_x$  濃度変化を、低下させる酸素濃度を0%, 0.5%, 0.7%, 1%, 2% 及び3%の6種変化させ図19を得た。図19では、リーンガス中の酸素濃度が低くなるとすなわち酸化雰囲気が弱まり還元雰囲気が強くなると  $NO_x$  浄化率が高くなる傾向が認められ、本吸着触媒が  $NO_x$  を還元により浄化していることを示唆している。また、図19では、 $NO_x$  浄化率は常に正の値であり本吸着触媒では酸素濃度の如何に因らず吸着触媒通過後  $NO_x$  濃度が増すことはない。

【0066】次に、 $O_2$  5%,  $NO$  600ppm,  $N_2$  Balance なる組成のガスを流通させつつこのガス中の酸素濃度を同様に变化させて図20を得た。本検討ではガス中に還元剤が含まれていないことに特徴がある。図20において酸素濃度を低下させて酸化雰囲気が弱めても  $NO_x$  浄化率は向上しない。この事は本吸着触媒が  $NO_x$  を還元により浄化していることを示唆している。図20において、 $NO_x$  浄化率が負になることはなく、本吸着触媒では酸化還元の雰囲気によって、一旦捕捉した  $NO_x$  を放出することはない。

【0067】〔排気浄化装置〕図1は本発明の排ガス浄化装置の一実施態様を示す装置の全体構成である。

【0068】本発明の装置は、リーンバーン可能なエンジン99, エアフローセンサー2, スロットルバルブ3等を擁する吸気系, 酸素濃度センサー(or  $A/F$  センサー) 19, 排気温度センサー17,  $NO_x$  吸着触媒18等を擁する排気系及び制御ユニット (ECU) 等から構成される。ECUは入出力インターフェイスとしてのI/O LSI, 演算処理装置MPU, 多数の制御プログラムを記憶させた記憶装置RAMおよびROM, タイマ-カウンタ等より構成される。

【0069】以上の排気浄化装置は、以下のように機能する。エンジンへの吸入空気はエアクリーナー1により濾過された後エアフローセンサー2により計量され、スロットルバルブ3を経て、さらにインジェクター5から燃料噴射を受け、混合気としてエンジン99に供給される。エアフローセンサー信号その他のセンサー信号はECU (Engine Control Unit) へ入力される。

【0070】ECUでは後述の方法によって内燃機関の運転状態及び  $NO_x$  吸着触媒の状態を評価して運転空燃比を決定し、インジェクター5の噴射時間等を制御して混合気の燃料濃度を所定値に設定する。シリンダーに吸入された混合気はECU25からの信号で制御される点

火プラグ10により着火され燃焼する。燃焼排ガスは排気浄化系に導かれる。排気浄化系には  $NO_x$  吸着触媒が設けられ、ストイキ運転時にはその三元触媒機能により排ガス中の  $NO_x$ ,  $HC$ ,  $CO$  を浄化し、また、リーン運転時には  $NO_x$  吸着能により  $NO_x$  を浄化すると同時に併せ持つ燃焼機能により、 $HC$ ,  $CO$  を浄化する。さらに、ECUの判定及び制御信号により、リーン運転時には  $NO_x$  吸着触媒の  $NO_x$  浄化能力を常時判定して、 $NO_x$  浄化能力が低下した場合燃焼の空燃比等をリッチ側にシフトして吸着触媒の  $NO_x$  吸着能を回復させる。以上の操作により、本装置では、リーン運転、ストイキ (含むリッチ) 運転の全てのエンジン燃焼条件下における排ガスを効果的に浄化する。

【0071】エンジンに供給される混合気の燃料濃度 (以下空燃比) は次の様に制御される。図7に空燃比制御方法をブロック線図で示した。

【0072】アクセルペダルの踏み込みに応じた信号を出力する負荷センサー出力, エアフローセンサーにより計量された吸気量の出力信号, クランク角センサーにより検出されるエンジン回転数信号, 排ガス温度信号, スロットル開度を検出するスロットルセンサー信号, エンジン冷却水温信号, スターター信号等の情報からECU25は空燃比 ( $A/F$ ) を決定し、さらにこの信号は酸素センサーからフィードバックされる信号に基づき補正され、燃料噴射量を決定する。なお、低温時、アイドル時、高負荷時等では各センサー及びスイッチの信号によりフィードバック制御を停止する。また、空燃比補正学習機能により空燃比の微妙な変化や急な変化にも正確に対応できるように空燃比補正学習機能で対応する。

【0073】決定された空燃比がストイキ ( $A/F = 14.7$ ) 及びリッチ ( $A/F < 14.7$ ) のときECUの指示によりインジェクタの噴射条件が決定されストイキ及びリッチ運転が行われる。一方、リーン ( $A/F > 14.7$ ) 運転が決定された場合、 $NO_x$  吸着触媒の  $NO_x$  吸着能の有無の判定を行い吸着能があると判定された場合に指示通りのリーン運転を行うべく燃料噴射量が決定され、吸着能がないと判定された場合には空燃比を所定期間リッチシフトして  $NO_x$  吸着触媒を再生する。

【0074】図8に空燃比制御のフローチャートを示した。ステップ1002で各種の運転条件を指示するあるいは運転状態を検出する信号を読み込む。これらの信号に基づきステップ1003で空燃比を決定、ステップ1004では決定された空燃比を検出する。ステップ1005で決定された空燃比と理論空燃比との大小を比較する。ここでの比較対象となる理論空燃比は、正確には吸着触媒において  $NO_x$  の接触還元反応の速度が吸着による捕捉速度を上回る空燃比であり、予め吸着触媒の特性を評価して決定されるもので、理論空燃比近傍の空燃比が選定される。ここで、設定空燃比  $\leq$  理論空燃比の場合ステップ1006に進み吸着触媒の再生操作を行うこと

なく指示通りの空燃比運転を行う。設定空燃比>理論空燃比の場合ステップ1007に進む。ステップ1007ではNOx吸着量の推定演算を行う。推定演算方法については後述する。続いてステップ1008で推定NOx吸着量が所定限界量以下であるか否かを判定する。限界吸着量は予め実験等により吸着触媒のNOx捕捉特性を評価して、また排ガス温度や吸着触媒温度等を考慮して、排ガス中のNOxが十分に浄化できる値に設定される。NOx吸着能がある場合にはステップ1006に進み、吸着触媒の再生操作を行うことなく指示通りの空燃比運転を行う。NOx吸着能がない場合にはステップ1009に進み、空燃比をリッチ側にシフトする。ステップ1010ではリッチシフト時間をカウントし、経過時間Trが所定の時間(Tr)cを超えればリッチシフトを終了する。

【0075】NOx吸着能の判定は次のように行うことができる。

【0076】図9はリーン運転時の各種運転条件からNOx排出量を積算し判定する方法である。

【0077】ステップ1007-E01で排ガス温度等のNOx吸着触媒の作動条件に関する信号と排ガス中のNOx濃度に影響する各種の機関運転条件に関する信号とを読み込み単位時間に吸着するNOx量E<sub>1</sub>を推算する。ステップ1007-E02でE<sub>1</sub>を積算し、ステップ1008-E01で積算値ΣE<sub>N</sub>と吸着量の上限值(E<sub>1</sub>)<sub>c</sub>との大小を比較する。ΣE<sub>N</sub>≤(E<sub>1</sub>)<sub>c</sub>の場合は積算を継続し、ΣE<sub>1</sub>>(E<sub>1</sub>)<sub>c</sub>の場合ステップ1008-E02で積算を解除しステップ1009に進む。

【0078】図10はリーン運転の積算時間で判定する方法である。

【0079】ステップ1007-H01でリーンの運転時間H<sub>L</sub>を積算し、ステップ1008-H01で積算値ΣH<sub>L</sub>と積算時間の上限值(H<sub>L</sub>)<sub>c</sub>との大小を比較する。ΣH<sub>L</sub>≤(H<sub>L</sub>)<sub>c</sub>の場合積算を継続し、ΣH<sub>L</sub>>(H<sub>L</sub>)<sub>c</sub>の場合ステップ1008-H02で積算を解除しステップ1009に進む。

【0080】図11はリーン運転時の酸素センサー信号で判定する方法である。

【0081】ステップ1007-O01でリーン運転における酸素量Q<sub>0</sub>を積算し、ステップ1008-O01で積算値ΣQ<sub>0</sub>と積算酸素量の上限值(Q<sub>0</sub>)<sub>c</sub>との大小を比較する。ΣQ<sub>0</sub>≤(Q<sub>0</sub>)<sub>c</sub>の場合積算を継続し、ΣQ<sub>0</sub>>(Q<sub>0</sub>)<sub>c</sub>の場合ステップ1008-O02で積算を解除しステップ1009に進む。

【0082】図12はリーン運転時のNOx吸着触媒入口で検出したNOx濃度センサー信号で判定する方法である。

【0083】ステップ1007-N01でNOx濃度センサー信号に基づきNOx吸着触媒入口におけるNOx量Q<sub>1</sub>を積算する。ステップ1008-N01で積算値

ΣQ<sub>1</sub>と積算NOx量の上限值(Q<sub>1</sub>)<sub>c</sub>との大小を比較する。ΣQ<sub>1</sub>≤(Q<sub>1</sub>)<sub>c</sub>の場合積算を継続し、ΣQ<sub>1</sub>>(Q<sub>1</sub>)<sub>c</sub>の場合ステップ1008-N02で積算を解除しステップ1009に進む。

【0084】図13はリーン運転時のNOx吸着触媒出口で検出したNOx濃度センサー信号で判定する方法である。

【0085】ステップ1007-C01でNOx濃度センサー信号に基づきNOx吸着触媒入口におけるNOx濃度CNを検出する。ステップ1008-C01でC<sub>1</sub>とC<sub>1</sub>の上限值(C<sub>1</sub>)<sub>c</sub>との大小を比較する。C<sub>1</sub>≤(C<sub>1</sub>)<sub>c</sub>の場合検出を継続し、C<sub>1</sub>>(C<sub>1</sub>)<sub>c</sub>の場合ステップ1009に進む。

【0086】図14に本発明の排ガス浄化装置の他の実施態様を示す。図1の態様との相違は、エンジン近くの排気ダクトにマニホールド触媒17を設けた点にある。自動車排ガスの排出規制の強化は、エンジン起動直後に排出されるHC等の有害物の浄化を必要としている。すなわち従来は触媒が作動温度に達するまで未処理で排出されていたが、この量を大幅に低減する必要がある。これには、触媒を作動温度まで急速に昇温する方法が有効である。図14はエンジン起動時のHC、CO排出量低減と、リーン及びストイキ(含むリッチ)運転における排ガス浄化に対応できる装置構成である。図14の構成においてマニホールド触媒17にはPt、Rh、CeO<sub>2</sub>を主たる成分とするいわゆる三元触媒やこれらにPdを添加したりあるいはPd等の燃焼活性成分を中心成分とした燃焼触媒が適用できる。本構成では、起動時にはマニホールド触媒17が短時間で昇温してHCやCOの浄化を起動直後から行い、ストイキ運転時にはマニホールド触媒と吸着触媒18の双方が機能してHC、CO、NOxの浄化を行い、リーン運転時は吸着触媒がNOxを吸着浄化する。吸着触媒の再生にあたり空燃比をリッチシフトすると還元剤としてのHC、COはマニホールド触媒で大きな化学変化を受けることなく吸着触媒に到達し、これを再生する。このような構成を可能とするのは吸着触媒の大きな特長である。

【0087】図15に本発明の排ガス浄化装置のさらに他の実施態様を示す。図1の態様との相違は、エンジン99が筒内噴射方式である点にある。本発明の装置は筒内噴射方式エンジンにも良好に適用することができる。

【0088】図16に本発明の排ガス浄化装置のさらに他の実施態様を示す。図1及び15の態様との相違は、吸着触媒の下流に後触媒24を設けた点にある。たとえば後触媒に燃焼触媒を置くことによりHC浄化能を向上させた装置が、三元触媒を置くことによりストイキ時の三元機能を強化させた装置が、実現する。

【0089】図17に本発明の排ガス浄化装置のさらに他の実施態様を示す。図1及び14-16の図との相違は、リッチシフトの指示により、還元剤インジェクタ2

3を通じて吸着触媒上流に燃料を添加することにある。本方式ではエンジンの運転状態を吸着触媒の状態と無関係に設定することができるという大きな利点がある。以下、具体例を挙げて本発明の効果を説明する。

【0090】本発明の吸着触媒及び装置の排ガス浄化性能を評価した。排気量1.8Lのリーンバーン仕様車に吸着触媒及び比較触媒を搭載し、シャシダイナモメータ上で走行させた。両供試触媒は容積1.7Lのハニカム状(400cell/in<sup>2</sup>)で、700℃で5時間酸化雰囲気中で熱処理したものを床下に置いた。走行は、定常走行及び国内排ガス規制測定法に基づく10-15モード走行とした。排ガス分析は自動車排ガス測定装置を用いダイレクト分析で排ガス中のNO<sub>x</sub>、HC、COの濃度を測定する方法と、自動車定容量希釈サンプリング装置でCVS (Constant Volume Sampling) を求める方法を適用した。

【0091】なお、10-15モード走行においては、10モード及び15モードの定常走行時と10モードの20km/hから40km/hへの加速時及び15モードの40km/hから60km/hへの加速時と50km/hから70km/hへの加速時をリーン(A/F=22~23)走行としその他をストイキ走行とした。図

18に、本発明の方法による吸着触媒N-N9を搭載した場合、吸着触媒N-K9を搭載した場合、また比較の触媒N-R2を搭載した場合の、3度繰返される10モードの最後の10モードとそれに続く15モードにおける吸着触媒前後のNO<sub>x</sub>濃度を示した。比較触媒は後掲の表2に示す組成のものとした。

【0092】図18において、吸着触媒N-N9およびN-K9を搭載した場合全運転域において出口NO<sub>x</sub>濃度は入口NO<sub>x</sub>濃度を下回り、リーン運転とストイキ運転が繰返されることにより吸着触媒が効果的に再生されNO<sub>x</sub>浄化機能を保持し続けていることが分かる。一方、比較触媒N-R2においては出口NO<sub>x</sub>濃度が入口NO<sub>x</sub>濃度を上回る部分が生じている。

【0093】各種吸着触媒および比較触媒で得たCVS値を吸着触媒組成とともに表2及び3に示した。吸着触媒および比較触媒の調製は前述の方法によったが、調製原料として、バリウム(Ba)には硝酸Baを、シリコン(Si)にはシリカゾルを用いた。Siはシリカ(SiO<sub>2</sub>)もしくはその複合酸化物として存在すると推定される。

【0094】

【表2】

	記号	組 成	CVS値(g/km)		
			NO <sub>x</sub>	HC	CO
比較触媒	N-R1	(0.2Rh, 2.7Pt)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.02	0.07
	N-R2	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.02	0.04
吸着触媒	N-S1	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-30Sr-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.10	0.06
	N-S2	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(30Sr, 2Mg)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.08	0.08
	N-S3	(0.2Rh, 2.7Pt)-(30Sr, 4Ti)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	0.08	0.11
	N-S4	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(30Sr, 4Ti)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.07	0.09
	N-S5	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(30Sr, 4Si)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.08	0.09
	N-N1	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-18Na-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.08	0.03
	N-N2	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 2Mg)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.12	0.04
	N-N3	(0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 4Ti)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	0.18	0.10
	N-N4	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 4Ti)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.15	0.08
	N-N5	(0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 4Si)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.10	0.12
	N-N6	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 4Si)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.08	0.06
	N-N7	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(10Na, 10Sr)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.10	0.05
	N-N8	(0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 4Ti, 2Mg)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	0.12	0.07
	N-N9	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 4Ti, 2Mg)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.11	0.04
	N-N10	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(10Na, 10Sr, 2Mg)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.06	0.04

組  
N

【0095】

【表3】

	記号	組 成	CVS値(g/km)		
			NOx	HC	CO
吸着 触媒	N-K1	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-18K-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.08	0.03
	N-K2	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 2Mg)27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.10	0.05
	N-K3	(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 4Ti)27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.11	0.06
	N-K4	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 4Ti)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.08	0.05
	N-K5	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 4Si)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.08	0.05
	N-K6	(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 10Sr)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	0.12	0.06
	N-K7	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 10Sr)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.10	0.05
	N-K8	(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 4Ti, 2Mg)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.10	0.07
	N-K9	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 4Ti, 2Mg)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.07	0.04
	N-K10	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(10K, 10Sr, 2Mg)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.07	0.06
	N-M1	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(10Na, 10K, 4Ti)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.06	0.08
	N-M2	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(10Na, 10K, 10Si)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.08	0.08
	N-M3	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(10Na, 10K, 10Sr)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.10	0.05
	N-M4	2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(10Na, 10K, 4Ti, 2Mg)-27Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.11	0.05

図  
6

【0096】

【発明の効果】以上から明らかな様に、本発明の装置によれば、排ガス流路にNO<sub>x</sub>吸着触媒を設け、リーン排ガスの酸化雰囲気中でNO<sub>x</sub>を吸着捕捉し還元雰囲気をつくって吸着触媒を再生することにより、リーンバーン排ガス中のNO<sub>x</sub>等を、燃費に大きな影響を与えることなく高効率で浄化できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の代表的な実施態様を示す本発明の方法による排ガス浄化装置の構成図。

【図2】本発明の方法によりリッチ運転とリーン運転を交互に繰返したときのNO<sub>x</sub>浄化率の経時特性。

【図3】リーン排ガス中のNO<sub>x</sub>濃度とNO<sub>x</sub>浄化率の関係。

【図4】ストイキ排ガス中のNO<sub>x</sub>浄化率。

【図5】リッチ（ストイキ）運転からリーン運転に切替えたときの吸着触媒入口NO<sub>x</sub>濃度と出口NO<sub>x</sub>濃度の関係。

【図6】リッチ（ストイキ）運転からリーン運転に切替えたときの吸着触媒入口NO<sub>x</sub>濃度と出口NO<sub>x</sub>濃度の関係。

【図7】空燃比の制御方法を示すブロック線図。

【図8】空燃比の制御方法を示すフローチャート。

【図9】リーン運転時のNO<sub>x</sub>排出量の積算方法を示すフローチャート。

【図10】図8のフローチャートにおけるNO<sub>x</sub>量推算部分。

【図11】図8のフローチャートにおけるNO<sub>x</sub>量推算部分。

【図12】図8のフローチャートにおけるNO<sub>x</sub>量推算部分。

【図13】図8のフローチャートにおけるNO<sub>x</sub>量推算部分。

【図14】マニホールド触媒を設けた実施態様を示す装置の構成図。

【図15】筒内噴射エンジンにおける実施態様を示す装置の構成図。

【図16】後触媒を設けた実施態様を示す装置の構成図。

【図17】吸着触媒の上流に還元剤を添加する実施態様を示す装置構成図。

【図18】モード運転したときのNO<sub>x</sub>浄化特性図。

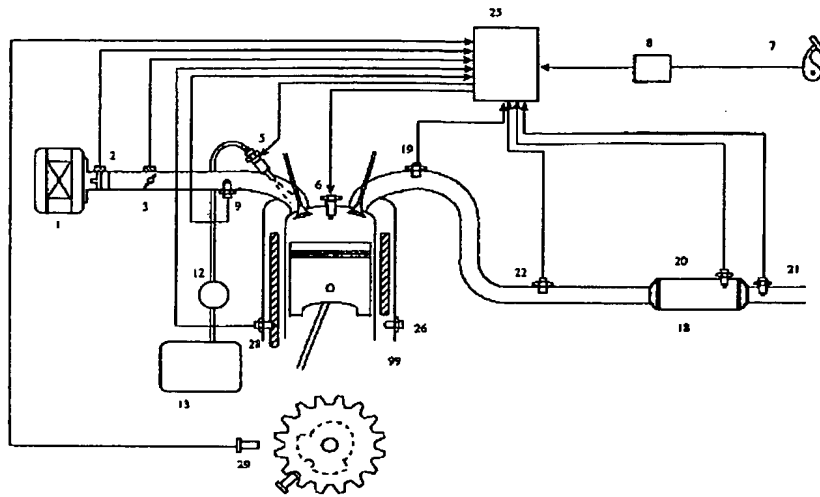
【図19】モデルガスを用いて酸素濃度を变化させたときのNO<sub>x</sub>浄化特性を示すグラフ。

【図20】モデルガスを用いて酸素濃度を变化させたときのNO<sub>x</sub>浄化特性を示すグラフ。

【符号の説明】

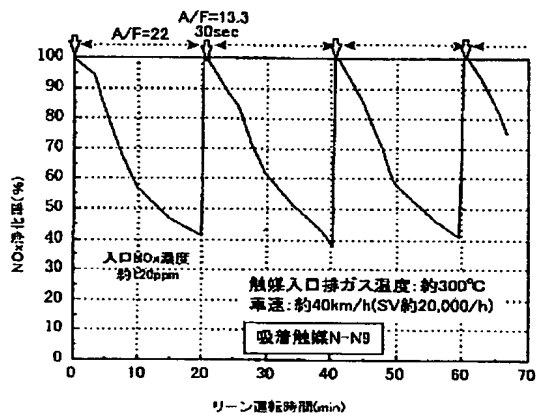
1…エアクリーナ、2…エアフローセンサー、3…スロットルバルブ、5…インジェクタ、6…点火プラグ、7…アクセルペダル、8…負荷センサー、9…吸気温度センサー、12…燃料ポンプ、13…燃料タンク、17…マニホールド触媒、18…吸着触媒、19…酸素センサー、20…吸着触媒温度センサー、21…排ガス温度センサー、22…NO<sub>x</sub>濃度センサー、23…還元剤インジェクター、24…後触媒、25…ECU、26…ノックセンサー、28…水温センサー、29…クランク角センサー、99…エンジン。

【図1】



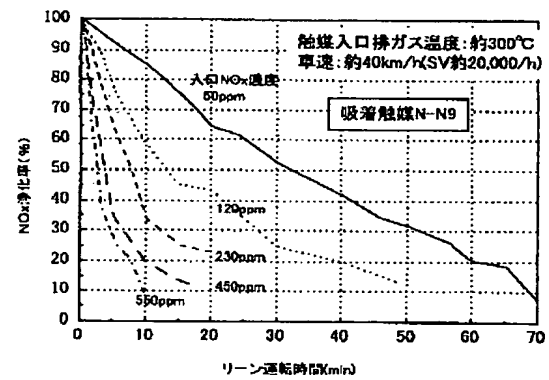
【図2】

図 2



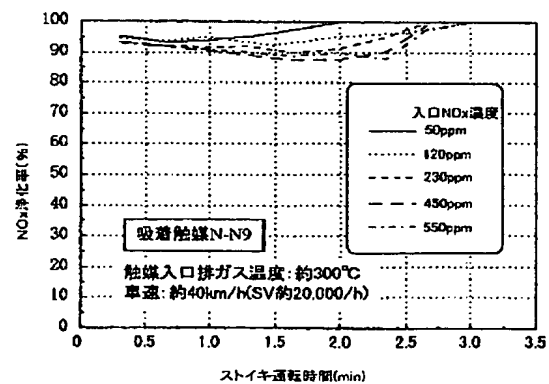
【図3】

図 3



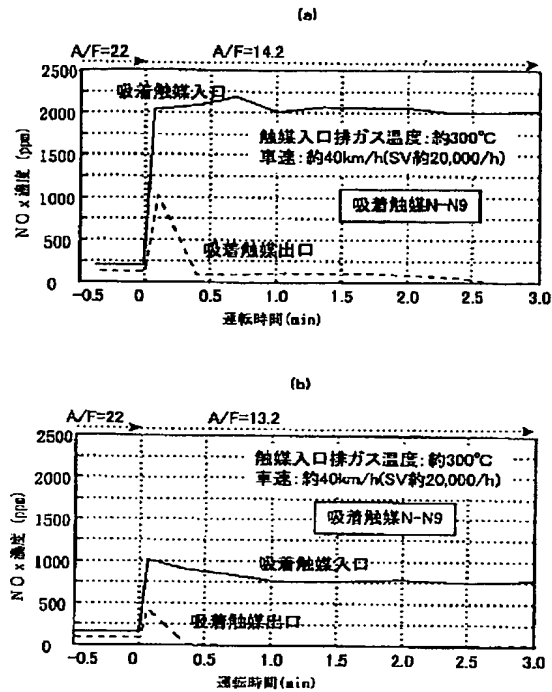
【図4】

図 4



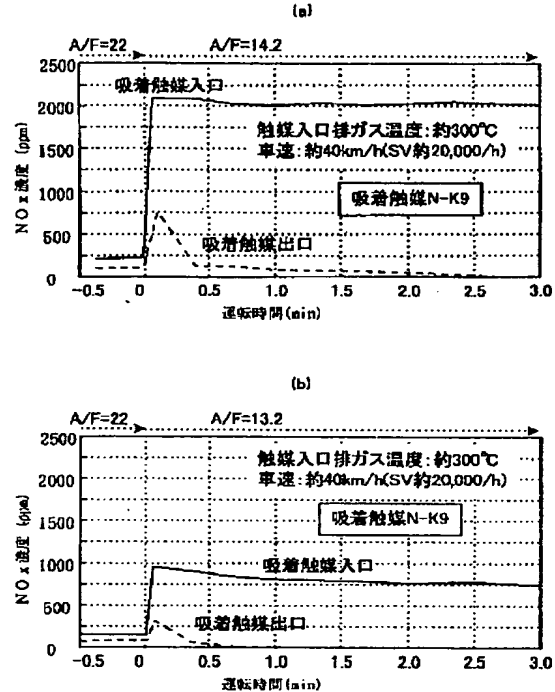
【図 5】

図 5



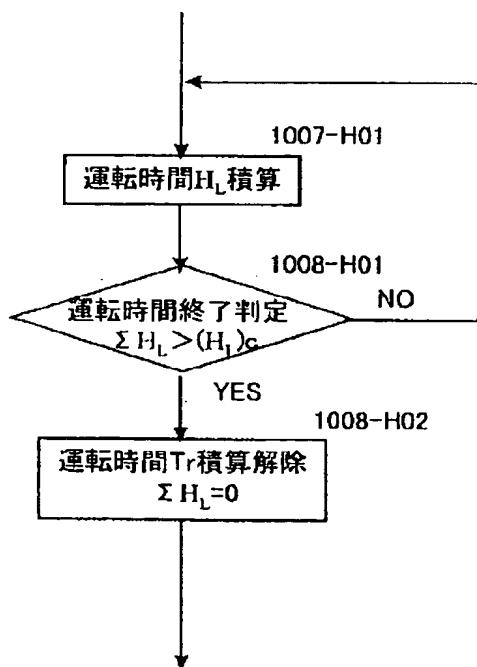
【図 6】

図 6



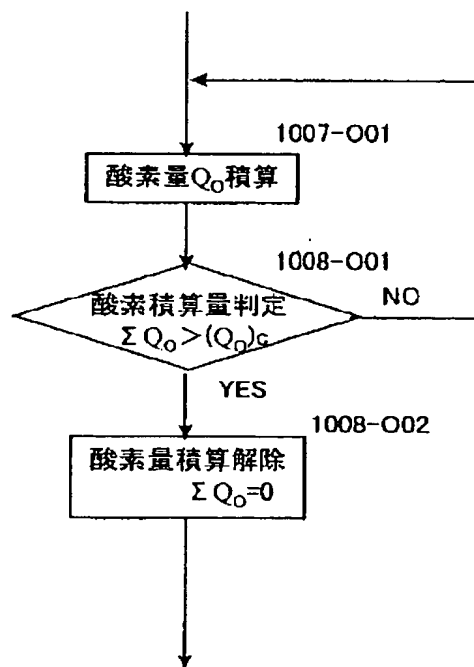
【図 10】

図 10



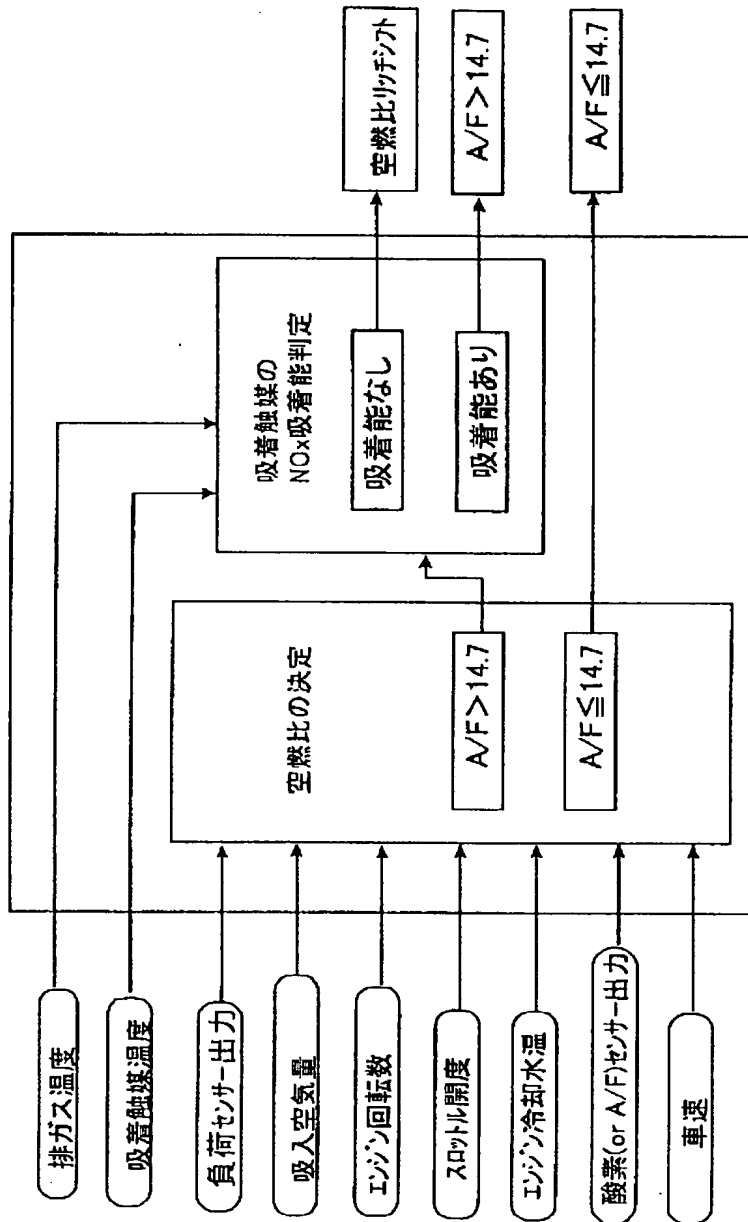
【図 11】

図 11



【図7】

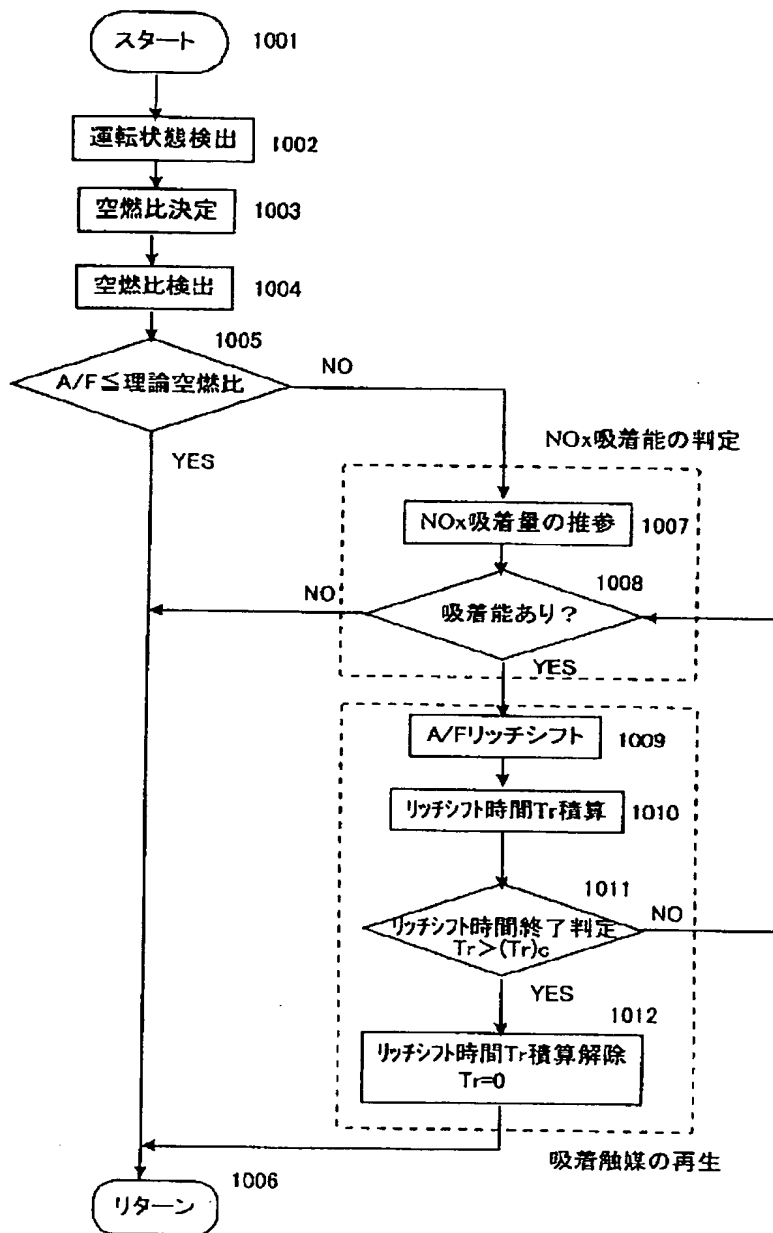
図 7





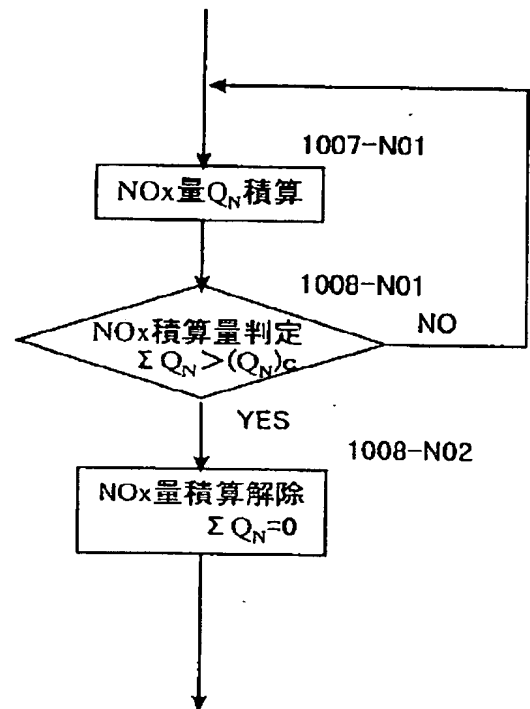
【図8】

図 8



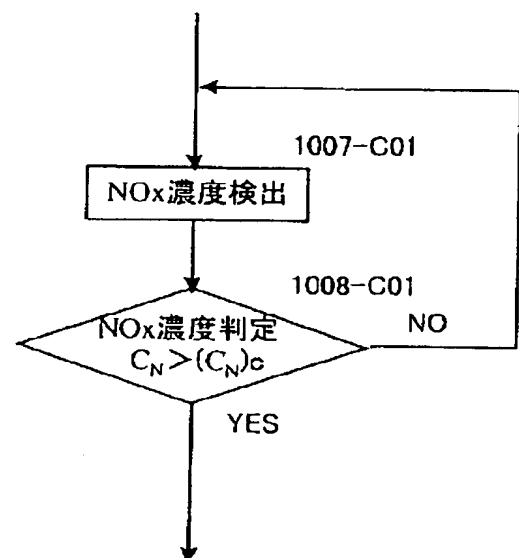
【図12】

図 12



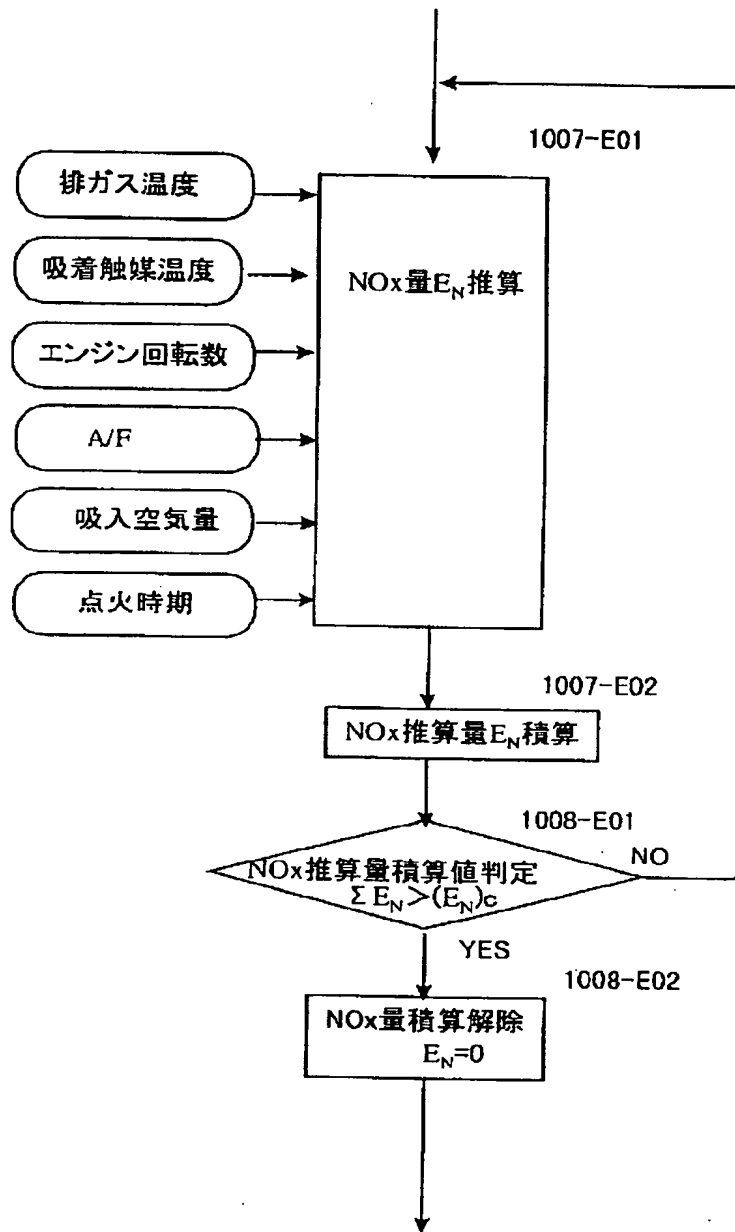
【図13】

図 13



【図9】

図 9



【図14】

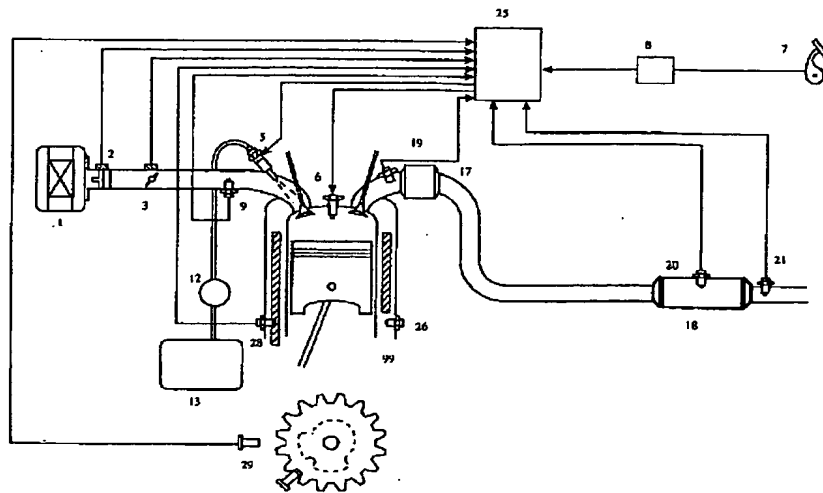


図 14

【図15】

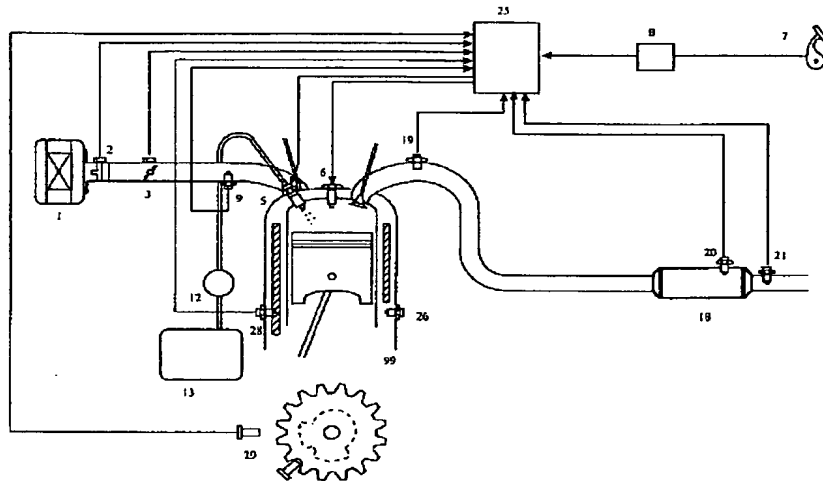


図 15

【図19】

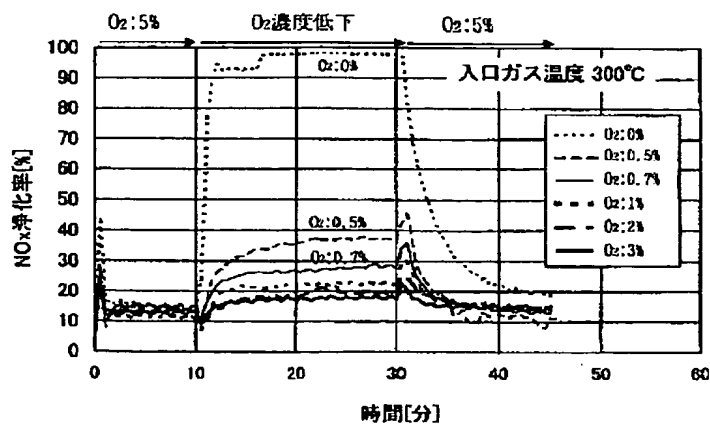


図 19

【図16】

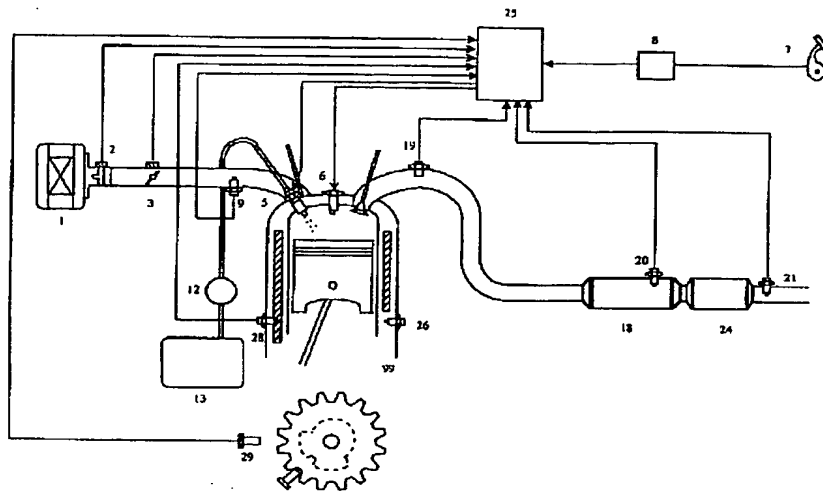


図 16

【図17】

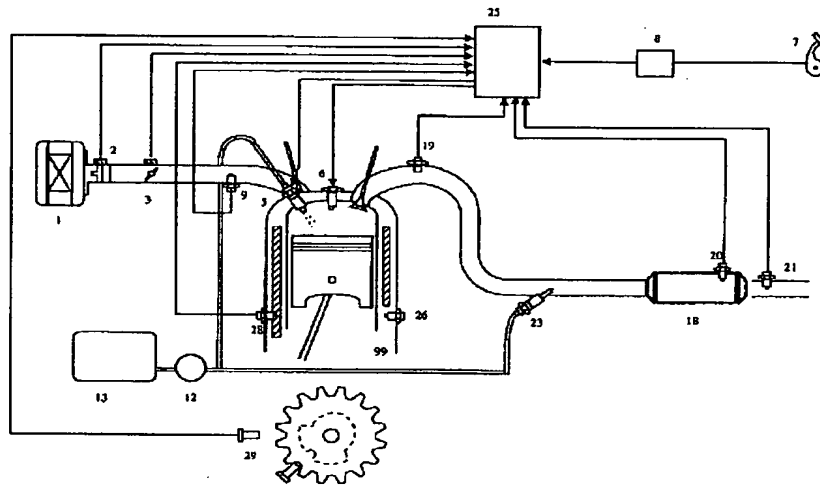


図 17

【図20】

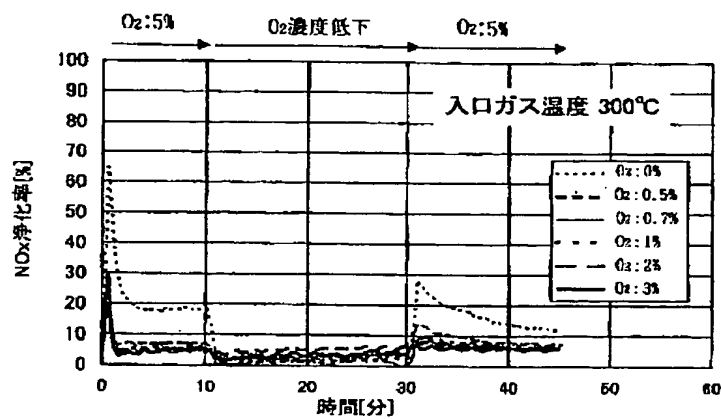
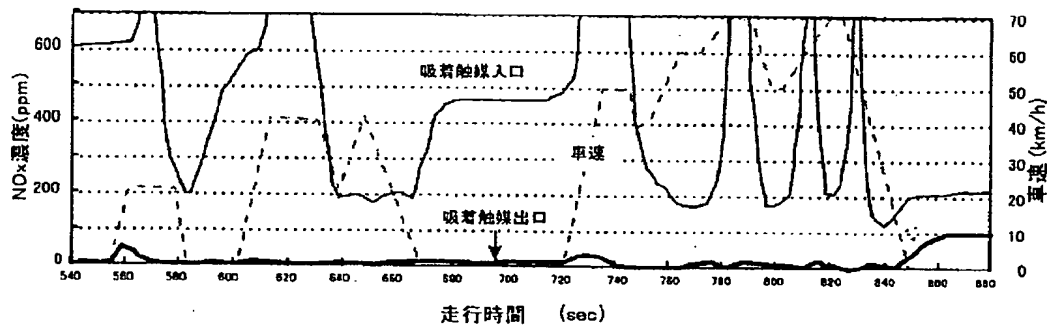


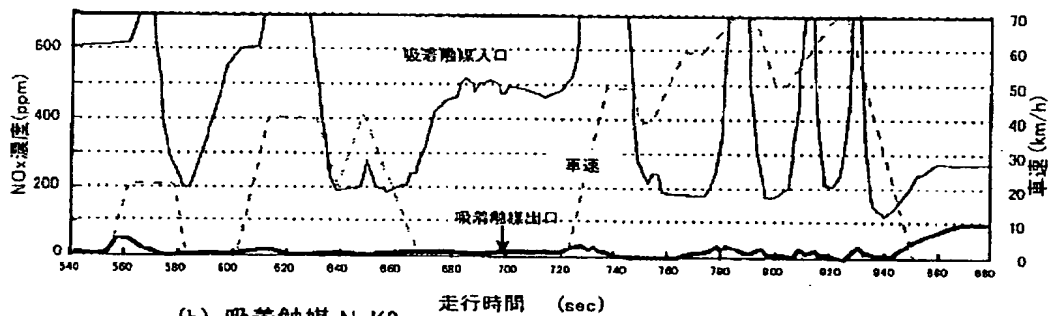
図 20

【図18】

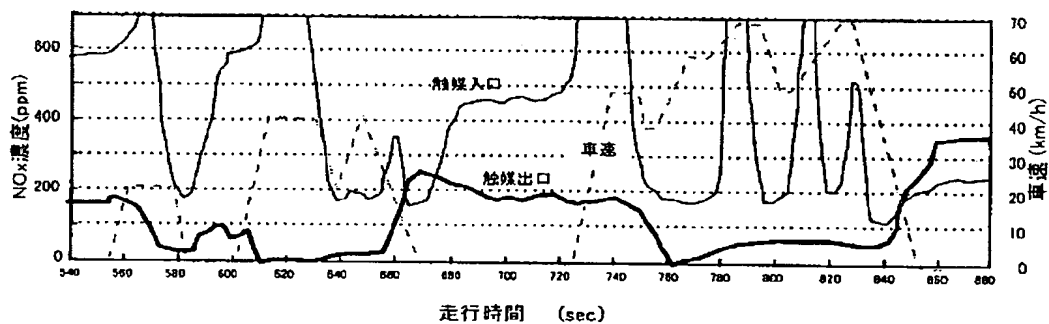
図 18



(a) 吸着触媒 N-N9



(b) 吸着触媒 N-K9



(c) 比較触媒 N-R2

## 【手続補正書】

【提出日】平成10年1月22日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態でNOxを

化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着したNOxを接触還元するNOx吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくらせて吸着触媒上にNOxを化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNOxを還元剤と接触反応させてN<sub>2</sub>に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項2】少なくともカリウム(K)、ナトリウム

(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含むNO<sub>x</sub>吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上にNO<sub>x</sub>を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO<sub>x</sub>を還元剤と接触反応させてN<sub>2</sub>に還元して無害化する、内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項3】少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含むNO<sub>x</sub>吸着触媒を排ガス流路に配置し、酸化還元化学量論関係においてHC等の還元剤に対してO<sub>2</sub>等の酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒表面及び表面近傍にNO<sub>x</sub>を化学結合により捕捉し、次に酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくり、吸着触媒に捕捉されたNO<sub>x</sub>を還元剤と接触反応させてN<sub>2</sub>に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項4】請求項1又は2において、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる少なくとも一種とセリウム等の希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラチウム等の貴金属から選ばれる少なくとも一種の元素を含む、金属および金属酸化物(もしくは複合酸化物)からなる組成物もしくは該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物を吸着触媒として用いた内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項5】請求項1又は2において、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる少なくとも一種と、セリウム等の希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラチウム等の貴金属から選ばれる少なくとも一種と、チタン及びシリコンから選ばれる少なくとも一種の元素を含む、金属および金属酸化物(もしくは複合酸化物)からなる組成物、該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物を吸着触媒として用いた内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項6】請求項1から5のいずれか1つにおいて、内燃機関における燃焼条件を理論空燃比もしくは燃料過剰(リッチ)とすることにより酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項7】請求項1から3のいずれか1つにおいて、リーンバーン排ガスにガソリン、軽油、灯油、天然ガス、これらの改質物、水素、アルコール類、アンモニア等をさらにはエンジンのブローバイガス及びキャニスタ

ーバージガスを添加することにより、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項8】請求項1から5のいずれか1つにおいて、空燃比設定信号、エンジン回転数信号、吸入空気量信号、吸気管圧力信号、速度信号、スロットル開度、排ガス温度等からリーン運転時におけるNO<sub>x</sub>排出量を推定し、その積算値が所定の設定値を超えたとき酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項9】請求項1から5のいずれか1つにおいて、排气流路の吸着触媒上流または後流に置かれた酸素センサー(もしくはA/Fセンサー)の信号により累積酸素量を検出し累積酸素量が所定の量を超えたとき、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項10】請求項1から5のいずれか1つにおいて、排ガス流路の吸着触媒上流に置かれたNO<sub>x</sub>センサー信号により累積NO<sub>x</sub>量を算出し、リーン運転時における累積NO<sub>x</sub>量が所定の量を超えたとき、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項11】請求項1から5のいずれか1つにおいて、排ガス流路の吸着触媒後流に置かれたNO<sub>x</sub>センサーの信号によりリーン運転時におけるNO<sub>x</sub>濃度を検出し、NO<sub>x</sub>濃度が所定濃度を超えたとき、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項12】エンジン直下の排ガス流路に三元機能や燃焼触媒機能を持つマニホールド触媒を配置し、その後流に排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態でNO<sub>x</sub>を化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着したNO<sub>x</sub>を接触還元するNO<sub>x</sub>吸着触媒を配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上にNO<sub>x</sub>を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO<sub>x</sub>を還元剤と接触反応させてN<sub>2</sub>に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項13】筒内噴射エンジンの排ガス流路に、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態でNO<sub>x</sub>を化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着したNO<sub>x</sub>を接触還元するNO<sub>x</sub>吸着触媒を配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上にNO<sub>x</sub>を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO<sub>x</sub>を還元剤と接触反応させてN<sub>2</sub>に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装

置。

【請求項14】排ガス流路に、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態で $\text{NO}_x$ を化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着した $\text{NO}_x$ を接触還元する $\text{NO}_x$ 吸着触媒を配置し、その後流に燃焼触媒もしくは三元触媒を配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくり、吸着触媒上に $\text{NO}_x$ を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着した $\text{NO}_x$ を還元剤と接触反応させて $\text{N}_2$ に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項15】請求項1から5および12から14のいずれか1つにおいて、 $\text{NO}_x$ 吸着触媒の $\text{NO}_x$ 吸着限界量を設定し、この吸着限界量に基づいて酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるか否かを決定するようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】また、酸化剤は $\text{O}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 等で主として酸素である。還元剤は、内燃機関に供された $\text{HC}$ 、燃焼過定で生成するその派生物として $\text{HC}$ （含む含酸素炭化水素）、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 等、さらには、後述の還元成分として排ガス中に添加される $\text{HC}$ 等の還元性物質である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】図5、図6に、リーンからストイキあるいはリッチへの切替え前後における $\text{NO}_x$ 浄化特性を示した。図5は吸着触媒N-N9の入口と出口の $\text{NO}_x$ 濃度を示したもので、図(a)は $A/F=22$ のリーンから $A/F=14.2$ のリッチへ空燃比を切替えた場合である。リッチ切替え直後の再生の開始時点においては $A/F=14.2$ の排ガス $\text{NO}_x$ 濃度が高いためリッチ運転の入口 $\text{NO}_x$ 濃度が大きく増加し、これに伴い過渡的に出口 $\text{NO}_x$ 濃度は増加するが、常時出口 $\text{NO}_x$ 濃度は入口 $\text{NO}_x$ 濃度を大きく下回る。再生は速やかに進み短時間で出口 $\text{NO}_x$ 濃度は0近傍に到達する。図(b)は $A/F=22$ のリーンから $A/F=13.2$ のリッチへ空燃比を切替えた場合であるが、図(a)と同様に、常時出口 $\text{NO}_x$ 濃度は入口 $\text{NO}_x$ 濃度を大きく下回り、且つ、より短時間で出口 $\text{NO}_x$ 濃度は0近傍に到達する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】図6は吸着触媒N-K9の入口と出口の $\text{NO}_x$ 濃度を示したもので、図(a)は $A/F=22$ のリーンから $A/F=14.2$ のリッチへ空燃比を切替えた場合、図(b)は $A/F=22$ のリーンから $A/F=13.2$ のリッチへ空燃比を切替えた場合であるが、上述の吸着触媒N-N9の場合と同様に常時出口 $\text{NO}_x$ 濃度は入口 $\text{NO}_x$ 濃度を大きく下回り、且つ、短時間で吸着触媒の再生が進んでいる。

《吸着触媒の基礎特性》モデルガスを用い基礎特性、特に $\text{NO}_x$ 浄化率に与える酸素濃度の影響を評価した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正内容】

【0074】図8に空燃比制御のフローチャートを示した。ステップ1002で各種の運転条件を指示するあるいは運転状態を検出する信号を読み込む。これらの信号に基づきステップ1003で空燃比を決定、ステップ1004では決定された空燃比を検出する。ステップ1005で決定された空燃比と理論空燃比との大小を比較する。ここでの比較対象となる理論空燃比は、正確には吸着触媒において $\text{NO}_x$ の接触還元反応の速度が吸着による捕捉速度を上回る空燃比であり、予め吸着触媒の特性を評価して決定されるもので、理論空燃比近傍の空燃比が選定される。ここで、設定空燃比 $\leq$ 理論空燃比の場合ステップ1006に進み吸着触媒の再生操作を行うことなく指示通りの空燃比運転を行う。設定空燃比 $>$ 理論空燃比の場合ステップ1007に進む。ステップ1007では $\text{NO}_x$ 吸着量の推定演算を行う。推定演算方法については後述する。続いてステップ1008で推定 $\text{NO}_x$ 吸着量が所定限界量以下であるか否かを判定する。限界吸着量は予め実験等により吸着触媒の $\text{NO}_x$ 捕捉特性を評価して、また排ガス温度や吸着触媒温度等を考慮して、排ガス中の $\text{NO}_x$ が十分に浄化できる値に設定される。 $\text{NO}_x$ 吸着能がある場合にはステップ1006に進み、吸着触媒の再生操作を行うことなく指示通りの空燃比運転を行う。 $\text{NO}_x$ 吸着能がない場合にはステップ1009に進み、空燃比をリッチ側にシフトする。ステップ1010ではリッチシフト時間をカウントし、経過時間 $T_r$ が所定の時間( $T_r$ ) $c$ を超えればリッチシフトを終了する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】図面

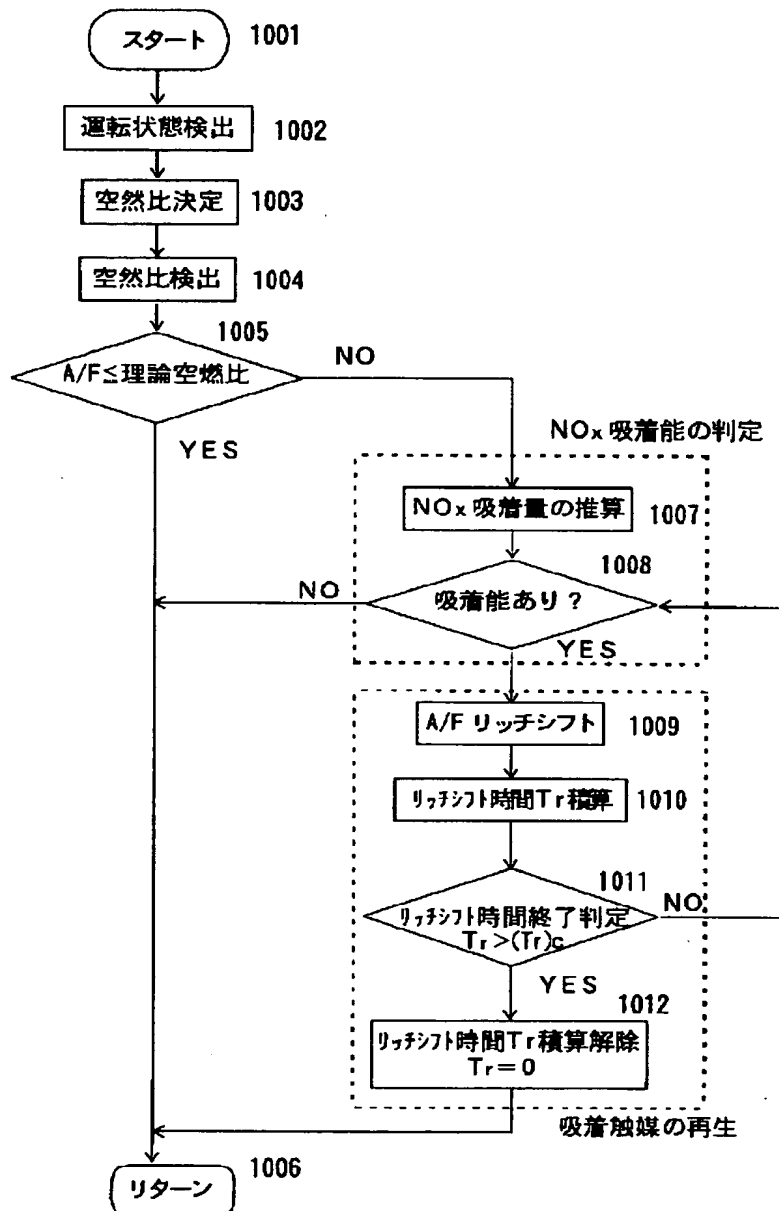
【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正内容】

【図8】

図 8



フロントページの続き

(72)発明者 小川 敏雄  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 山下 寿生  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 小豆畑 茂  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 奥出 幸二郎  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内



(23)

特開平 1 0 - 2 1 2 9 3 3

(72)発明者 北原 雄一  
茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株  
式会社日立製作所自動車機器事業部内  
(72)発明者 平塚 俊史  
茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株  
式会社日立製作所自動車機器事業部内

(72)発明者 篠塚 教広  
茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株  
式会社日立製作所自動車機器事業部内  
(72)発明者 間中 敏雄  
茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株  
式会社日立製作所自動車機器事業部内

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 5 部門第 1 区分  
 【発行日】平成 13 年 3 月 16 日 (2001. 3. 16)

【公開番号】特開平 10-212933  
 【公開日】平成 10 年 8 月 11 日 (1998. 8. 11)  
 【年通号数】公開特許公報 10-2130  
 【出願番号】特願平 9-13655  
 【国際特許分類第 7 版】

F01N 3/10 ZAB  
 3/08 ZAB  
 3/24  
 ZAB

【F I】

F01N 3/10 ZAB A  
 3/08 ZAB A  
 3/24 R  
 ZAB E

【手続補正書】

【提出日】平成 11 年 5 月 25 日 (1999. 5. 25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】発明の名称  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

【発明の名称】 内燃機関の排ガス浄化装置および排ガスの浄化方法

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態で  $\text{NO}_x$  を化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着した  $\text{NO}_x$  を接触還元する  $\text{NO}_x$  吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくらせて吸着触媒上に  $\text{NO}_x$  を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着した  $\text{NO}_x$  を還元剤と接触反応させて  $\text{N}_2$  に還元する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項 2】少なくともカリウム (K)、ナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg)、ストロンチウム (Sr) 及びカルシウム (Ca) から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含む  $\text{NO}_x$  吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係

において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくらせて吸着触媒上に  $\text{NO}_x$  を化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着した  $\text{NO}_x$  を還元剤と接触反応させて  $\text{N}_2$  に還元する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項 3】リーン排ガス中の  $\text{NO}_x$  を共存する  $\text{O}_2$  により  $\text{NO}_2$  に酸化する  $\text{NO}$  酸化機能を有する  $\text{NO}_x$  吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくらせて吸着触媒表面に  $\text{NO}_2$  を化学吸着により捕捉し、次に酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくり、吸着触媒に捕捉された  $\text{NO}_2$  を還元剤と接触反応させて  $\text{N}_2$  に還元する内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項 4】請求項 1 又は 2 において、カリウム (K)、ナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg)、ストロンチウム (Sr) 及びカルシウム (Ca) から選ばれる少なくとも一種とセリウム等の希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラチウム等の貴金属から選ばれる少なくとも一種の元素を含む、金属および金属酸化物（もしくは複合酸化物）からなる組成物もしくは該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物を吸着触媒として用いた内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項 5】請求項 1 又は 2 において、カリウム (K)、ナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg)、ストロンチウム (Sr) 及びカルシウム (Ca) から選ばれる少なくとも一種と、セリウム等の希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラチウム等の貴金属から選ばれる少なくとも一種と、チタン及びシ

リコンから選ばれる少なくとも一種の元素を含む、金属および金属酸化物（もしくは複合酸化物）からなる組成物もしくは該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物を吸着触媒として用いた内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項6】請求項1から5のいずれか1つにおいて、内燃機関における燃焼条件を理論空燃比もしくは燃料過剰（リッチ）とすることにより酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項7】請求項1から5のいずれか1つにおいて、リーンバーン排ガスにガソリン、軽油、灯油、天然ガス、これらの改質物、水素、アルコール類、アンモニア等をさらにはエンジンのブローバイガス及びキャニスターバージガスを添加することにより、酸化剤に対し還元剤が同量かしくは多い状態をつくるようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項8】請求項1において、前記 $\text{NO}_x$ 吸着触媒は、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態で $\text{NO}_2$ を化学吸着し、空燃比がストイキ或いはリッチの排ガスが流入したときに前記化学吸着した $\text{NO}_2$ を還元するものからなることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項9】空燃比がリーンの排ガスが流入したときに $\text{NO}_x$ を化学吸着し、空燃比がストイキ或いはリッチの排ガスが流入したときに前記化学吸着した $\text{NO}_x$ を還元する $\text{NO}_x$ 吸着触媒を排ガス流路に配置し、空燃比がリーンの排ガスが流入したときに該 $\text{NO}_x$ 吸着触媒に化学吸着された $\text{NO}_x$ を、該 $\text{NO}_x$ 吸着触媒に空燃比がストイキ或いはリッチの排ガスを流入させることで該排ガス中の還元剤により $\text{N}_2$ に還元して除去するようにしたことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項10】空燃比がリーンの排ガスと空燃比がストイキ或いはリッチの排ガスとが流れる内燃機関排ガス流路に、空燃比がリーンのときに $\text{NO}_x$ を化学吸着し空燃比がストイキ或いはリッチのときに前記化学吸着した $\text{NO}_x$ を $\text{N}_2$ に還元する $\text{NO}_x$ 吸着触媒を配置したことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項11】空燃比がリーンの排ガスと空燃比がストイキ或いはリッチの排ガスとが流れる内燃機関の排ガス流路に、空燃比がリーンのときに排ガス中の $\text{NO}_x$ を共存する $\text{O}_2$ により $\text{NO}_2$ に酸化して化学吸着し空燃比がストイキ或いはリッチのときに前記化学吸着した $\text{NO}_2$ を $\text{N}_2$ に還元する $\text{NO}$ 酸化機能を持たせた $\text{NO}_x$ 吸着触媒を配置したことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項12】理論空燃比よりも高い空燃比の排ガスと理論空燃比以下の空燃比の排ガスとが流れる内燃機関排ガス流路に、セリウムとマグネシウムとナトリウムとチタンとロジウム及び白金を多孔質金属酸化物担体に担持

してなる $\text{NO}_x$ 吸着触媒を配置したことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項13】理論空燃比よりも高い空燃比の排ガスと理論空燃比以下の空燃比の排ガスとが流れる内燃機関排ガス流路に、セリウムとマグネシウムとストロンチウムとチタンとロジウム及び白金を多孔質金属酸化物担体に担持してなる $\text{NO}_x$ 吸着触媒を配置したことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項14】理論空燃比よりも高い空燃比の排ガスが流入したときに $\text{NO}_x$ を化学吸着し、理論空燃比以下の空燃比の排ガスが流入したときに該化学吸着した $\text{NO}_x$ を還元する $\text{NO}_x$ 吸着触媒を内燃機関の排ガス流路に配置し、該 $\text{NO}_x$ 吸着触媒に理論空燃比よりも高い空燃比の排ガスを流入させて $\text{NO}_x$ を化学吸着させ、次に理論空燃比以下の空燃比の排ガスを流入させて前記化学吸着した $\text{NO}_x$ を該排ガスに含まれる還元剤により $\text{N}_2$ に還元するようにしたことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

【請求項15】排ガスの空燃比が理論空燃比よりも高いときに $\text{NO}_x$ を化学吸着し、排ガスの空燃比が理論空燃比以下であるときに該化学吸着した $\text{NO}_x$ を $\text{N}_2$ に還元する $\text{NO}_x$ 吸着触媒を内燃機関の排ガス流路に配置し、該内燃機関が理論空燃比よりも高い空燃比で運転されたときに排出された $\text{NO}_x$ を該 $\text{NO}_x$ 吸着触媒により化学吸着して捕捉し、次いで該内燃機関を理論空燃比以下の空燃比で運転することによって該 $\text{NO}_x$ 吸着触媒に捕捉された $\text{NO}_x$ を $\text{N}_2$ に還元するようにしたことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

【請求項16】排ガスの空燃比が理論空燃比よりも高いときに $\text{NO}_x$ を化学吸着し、排ガスの空燃比が理論空燃比以下であるときに該化学吸着した $\text{NO}_x$ を $\text{N}_2$ に還元する $\text{NO}_x$ 吸着触媒を内燃機関の排ガス流路に配置し、該内燃機関が理論空燃比よりも高い空燃比で運転されたときに排出された $\text{NO}_x$ を該 $\text{NO}_x$ 吸着触媒によって化学吸着して捕捉し、次に該 $\text{NO}_x$ 吸着触媒に流入する排ガス中に還元剤を添加して該排ガスの空燃比を理論空燃比以下にすることによって該 $\text{NO}_x$ 吸着触媒に捕捉された $\text{NO}_x$ を $\text{N}_2$ に還元するようにしたことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

【請求項17】流入する排ガスの空燃比が理論空燃比よりも高いときに $\text{NO}_x$ を化学吸着し、流入する排ガスの空燃比が理論空燃比以下のときに $\text{NO}_x$ を $\text{N}_2$ に還元する $\text{NO}_x$ 吸着触媒を内燃機関の排ガス流路に配置し、該 $\text{NO}_x$ 吸着触媒に流入する排ガスの空燃比が理論空燃比よりも高くなった後に理論空燃比以下になるように該内燃機関の吸気系に供給する燃料の量を制御する制御ユニットを備えたことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項18】流入する排ガスの空燃比が理論空燃比よりも高いときに $\text{NO}_x$ を化学吸着し、流入する排ガスの

空燃比が理論空燃比以下のときに $\text{NO}_x$ を $\text{N}_2$ に還元する $\text{NO}_x$ 吸着触媒を筒内噴射方式のエンジンを有する内燃機関の排ガス流路に配置し、該 $\text{NO}_x$ 吸着触媒に流入する排ガスの空燃比が理論空燃比よりも高くなった後に理論空燃比以下になるように該内燃機関の筒内に噴射する燃料の量を制御する制御ユニットを備えたことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項 19】 流入する排ガスの空燃比が理論空燃比よりも高いときに $\text{NO}_x$ を化学吸着し、流入する排ガスの空燃比が理論空燃比以下のときに $\text{NO}_x$ を $\text{N}_2$ に還元する $\text{NO}_x$ 吸着触媒をリーンバーン運転可能な内燃機関の排ガス流路に配置し、該 $\text{NO}_x$ 吸着触媒よりも上流の排ガス中に還元剤を添加する還元剤インジェクタを設けたこ

とを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項 20】 請求項 1、2、3 および 9 のいずれか 1 つにおいて、該 $\text{NO}_x$ 吸着触媒の $\text{NO}_x$ 吸着限界量を設定し、該吸着限界量に基づいて酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくるか否かを決定するようにした内燃機関の排ガス浄化装置。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 8

【補正方法】 変更

【補正内容】

【図 8】

図 8

